

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228655

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/00

C 0 8 G 18/00

C

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

175/04

175/04

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-52742

(22)出願日 平成10年(1998) 2月18日

(71)出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社  
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72)発明者 森島 剛

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72)発明者 山崎 純市

神奈川県大和市下鶴間461

(72)発明者 村上 俊介

神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(72)発明者 笹原 俊昭

神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-42-16

(72)発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54)【発明の名称】 水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性印刷インキ

(57)【要約】

【課題】 水性印刷インキのビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン、及び、密着性、印刷適性に優れた水性印刷インキを提供する。

【解決手段】 (A)ポリオール、(B)鎖延長剤、(C)カルボキシ基及び活性水素基を含有する化合物、(D)有機ポリイソシアネート、(E)中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であることを特徴とする水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン、及び、前述のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性印刷インキにより解決する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 数平均分子量500～10,000のポリオール、(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であることを特徴とする水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン。

【請求項2】 請求項1記載のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性印刷インキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密着性、印刷適性に優れた水性印刷インキのビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性印刷インキに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、印刷インキの分野では、有機溶剤系のものが主流であった。しかし、近年、大気汚染防止、消防法上の規制、労働安全衛生等の観点から、水系の印刷インキが指向されている。このような水性印刷インキの性能は、ビヒクルとして用いられる樹脂の特性に依るところが大きく、カルボン酸塩を分子鎖中に導入している樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等が提案されている。特にポリウレタン樹脂は、各種プラスチックフィルムに対する密着性が良好であるため、有機溶剤系の印刷インキでは、広く用いられている。しかし、水性印刷インキ用のポリウレタン樹脂は、性能的に有機溶剤系のものより劣るため、様々な検討がなされてきた。

【0003】例えば、特開平5-171091号公報には、ポリカーボネートジオールを用いたポリウレタン樹脂の水系エマルジョンを用いた水性印刷インキが開示されている。また、特開平6-346012号公報には、ノニオン性及びアニオン性親水基を導入したポリウレタン樹脂の水系エマルジョンを用いた水系印刷インキ用バインダーが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】水系エマルジョンにおいて、樹脂は水に溶解しているわけではないので、有機溶剤系の印刷システムを、そのまま水系エマルジョンの印刷インキを用いたシステムに適用するには、乾燥不良、インキの密着不良、インキ皮膚の割れ等の問題が発生することがある。

【0005】本発明は、水性印刷インキのビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン、及び、密着性、印刷適性に優れた水性印刷インキを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の(1)、(2)に示されるものである。

(1) (A) 数平均分子量500～10,000のポリオール、(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であることを特徴とする水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン。

【0007】(2) 前記(1)のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性印刷インキ。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタン系エマルジョンに使用される(A)ポリオールの数平均分子量が500～10,000、好ましくは1,000～5,000である。また、この(A)ポリオールの平均官能基数は2～4が好ましく、2～3が更に好ましい。ポリオールの数平均分子量が下限未満の場合は、インキ皮膚が硬くなり過ぎる傾向にある。また、上限を越えると耐ブロッキング性が不十分となりやすい。本発明に用いられるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリアミドエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオール等が挙げられる。本発明で好ましい(A)ポリオールは、密着性を重視する場合は、ポリエステルポリオールであり、耐水性を重視する場合は、ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオールである。なお、ポリオールの数平均分子量は、平均官能基数と末端基定量法により求めた末端基量から算出したものである。

【0009】このポリエステルポリオールとしては、公知のフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、 $\alpha$ -ハイドロムコン酸、 $\beta$ -ハイドロムコン酸、 $\alpha$ -ブチル- $\alpha$ -エチルグルタル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸又は無水物等の1種類以上と、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、

ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類の1種類以上との縮重合反応から得られる。更に、ε-カプロラクトン、アルキル置換ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、アルキル置換δ-バレロラクトン等の環状エステル(いわゆるラクトン)モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオール等がある。更に、低分子ポリオールの一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールを用いてもよい。この場合は、ポリエステルアミドポリオールが得られることになる。

【0010】ポリエーテルポリオールとしては、前述のポリエステルポリオールに用いられる低分子ポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を2個以上、好ましくは2~3個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品又は混合物から公知の方法により付加重合することで得られる。

【0011】ポリカーボネートポリオールとしては、前述のポリエステルポリオール源の低分子ジオール、低分子トリオール1種類以上と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートとの脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られる。なお、前述のポリカーボネートポリオールとポリエステルポリオールとのエステル交換品も好適に使用できる。

【0012】ポリエーテルエステルポリオールとしては、前述のポリエーテルポリオールと前述のジカルボン酸等から得られるコポリオールがある。また、前述のポリエステルやポリカーボネートと、エポキシサイドや環状エーテルとの反応で得られるものがある。

【0013】ポリオレフィンポリオールとしては、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレン等が挙げられる。

【0014】動植物系ポリオールとしてはヒマシ油系ポリオール、絹フィブロイン等が挙げられる。

【0015】また、数平均分子量が500~10,000で、かつ、1分子中に活性水素基を平均1個以上有するものであれば、ダイマー酸系ポリオール、水素添加ダイマー酸系ポリオールの他にエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ロジン樹脂、

尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルアルコール等の活性水素基含有樹脂も使用できる。

【0016】本発明に使用される(B)鎖延長剤としては、前述のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールを得るに際して用いられる低分子ポリオール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等のアミノアルコール類が挙げられる。本発明で好ましい鎖延長剤は、炭素数2~15で、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミンである。

【0017】本発明に使用される(C)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。本発明で好ましい(C)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸である。

【0018】本発明に使用される(D)有機ポリイソシアネートとしては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以後、HDIと略称する)、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサヘチレン-1,6-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサヘチレン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以後、IPDIと略称する)、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート(以後、H<sub>6</sub>XDIと略称する)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート(以後、H<sub>12</sub>MDIと略称する)、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ジイソシアネートは単独でも用いることができるし、混合物にして用いても良い。更に、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらの(D)有機ポリイソシアネートでは、塗料としたときの耐候性、密着性を

考慮すると、HDI、IPDI、H<sub>6</sub>XDI、H<sub>12</sub>MDIが好ましい。

【0019】本発明に使用される(E)中和剤としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら中和剤は、それぞれ単独又は2種以上の混合物でも使用することができる。

【0020】なお、(D)中和剤は、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と塩を形成することになる。カルボン酸塩導入量は、ポリウレタン系ポリマー中に0.05~1.5mmol/gであり、好ましくは、0.1~1.3mmol/gである。カルボン酸塩導入量が下限未満の場合は、ポリウレタン系ポリマーがうまく水中に分散しない。上限を越える場合は、乾燥後のポリウレタン系ポリマーの耐水性が不足する。なお、エマルジョンのpHは7.5~10.5が好ましく、8~10が更に好ましい。pHが7.5を下回る場合、ポリウレタン系ポリマーの水分散性が不十分となる。また、pHが10.5を越える場合は、加水分解反応により、経時でポリマーの分子切断が生じる場合がある。

【0021】なお、本発明におけるポリウレタン系ポリマーは、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボン酸塩を分子鎖中に導入しているが、必要に応じて、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のカルボン酸塩以外のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩等のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

【0022】本発明において、ポリウレタン系ポリマーを合成する際、必要に応じて、ポリエステルポリオール等の他のポリオールや反応停止剤を使用することができる。反応停止剤としてはモノアルコール類、モノアミン類があり、場合によってはアミノアルコール類も反応停止剤となりうる。また、フェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等のようなモノイソシアネートも反応停止剤として使用できる。

【0023】具体的なモノアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等がある。モノアミンとして

は、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミンや、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミンがある。アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【0024】本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーの製造方法としては、活性水素過剰の雰囲気中で反応させるワンショット法や、活性水素化合物と有機ジイソシアネートとをイソシアネート基過剰で反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを合成しておき、その後、活性水素化合物、特に鎖延長剤を反応させるプレポリマー法等、公知の方法にて合成できる。また、ポリウレタン系ポリマーを水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法や、溶剤を使用しないでポリマーを合成し、強制的に水に分散や溶解させる方法でも得られる。なお、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と(D)中和剤との塩形成時期はウレタン化反応の前後を問わない。

【0025】ワンショット法の場合、イソシアネート基/活性水素基のモル比は、0.5~1未満であり、好ましくは、0.8~1未満である。0.5未満の場合は、ポリウレタンポリマーの分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合は、ポリマーを合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

【0026】プレポリマー法の場合、プレポリマー合成時のイソシアネート基/活性水素基のモル比は、1.1~5.0であり、好ましくは1.5~4.0である。1.1未満の場合は、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を越える場合は、密着性に乏しくなる。

【0027】本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーのウレタン基濃度とウレア基濃度の総和は1.0~3.0mmol/g、好ましくは1.3~2.7mmol/gである。なお、ウレア基がポリマー中に存在しない場合は、ウレタン基濃度が1.0~3.0mmol/g、好ましくは1.3~2.7mmol/gとなる。ウレタン基濃度とウレア基濃度の総和が下限未満の場合は、インキ皮膜の強度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は、インキ皮膜の密着性が不十分となりやすい。

【0028】有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール(コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)、ソルベッソ(エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテ

ート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は1種又は2種以上使用することができる。

【0029】本発明に使用するイソシアネート基末端プレポリマーや、ポリウレタン系ポリマーを合成する際の反応触媒としては、公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。ウレタン化時の反応温度は、10～100℃、好ましくは30～80℃である。

【0030】このようにして得られるポリウレタン系ポリマーの数平均分子量は、5,000以上が好ましく、特に10,000以上が好ましい。ポリウレタン系ポリマーの数平均分子量が5,000未満の場合は、耐久性に乏しくなる。なお、本発明において、ポリマーの数平均分子量は、ポリスチレン検量線によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定されるものである。

【0031】ポリウレタン系エマルジョンの平均粒径は10～3,000nmであり、好ましくは20～2,800nmである。平均粒径が上限を越える場合は、エマルジョンとして存在できなくなる。なお、この平均粒径とは、動的光散乱法にて測定した値をキュムラント法にて解析した値である。

【0032】ポリウレタン系エマルジョンの25℃における粘度は10～30,000mPa・sであり、好ましくは20～25,000mPa・sである。粘度が上限を越える場合は、インキ化や印刷が困難となりやすい。

【0033】本発明のポリウレタン系エマルジョンの最低成膜温度（以後、MFTと略称する）が35℃未満であり、好ましくは30℃以下である。MFTが35℃以上の場合は、インキ皮膜の密着性が不十分となりやすい。また、乾燥工程が不十分なときに、インキ皮膜に割れを生じることがある。なお、MFTとは、エマルジョンのポリマー粒子が毛細管圧で、粒子から膜（フィルム）に変形する温度のことである。MFTより低い温度で成膜を試みても、粉末になるか、膜になっても割れてしまう。本発明におけるMFTの測定方法は、「室井宗一、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会（1970）」に記載されている温度勾配板法である。

【0034】本発明におけるポリウレタン系ポリマーの破断時の強度（測定温度25℃の引張試験における）は、1～120MPaが好ましく、更に好ましくは5～110MPaである。また、伸びは100～1,500%が好ましく、更に好ましくは110～1,400%である。破断時強度が上限を越える場合、及び、破断時伸びが下限未満の場合は、インキ皮膜の密着性が不十分となりやすい。また、逆の場合は、インキ皮膜の耐久性が

不十分となりやすい。なお、引張試験における引張速度は、200mm/分で測定した値である。

【0035】本発明におけるポリウレタン系ポリマーのガラス転移温度は、-100～30℃が好ましく、更に好ましくは-80～20℃である。ガラス転移温度が下限未満の場合は、インキ皮膜の強度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は、密着性が不十分となりやすい。なお、ガラス転移温度は、動的粘弾性のE'

（損失弾性率）が極大となる温度として測定される。動的粘弾性の測定条件は、昇温速度が2℃/分、周波数が35Hzである。

【0036】本発明のポリウレタン系エマルジョンには、必要に応じて水系システムで慣用される添加剤及び助剤を使用できる。例えば、顔料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベルング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等を添加することができる。

【0037】また、本発明のポリウレタン系エマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等である。

【0038】本発明の水性印刷インキは、前述のポリウレタン系エマルジョン、顔料や染料等の発色成分、及び、必要に応じて他の樹脂、固形分や粘度調整のための水、表面張力調整のためのイソプロパノールやN-メチルピロリドンのような有機溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤からなり、これらを配合し、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。また、必要に応じて、塗布直前に硬化剤を添加して用いても良い。具体的な硬化剤としては、日本ポリウレタン工業製のアクアネート100、200等のようなポリイソシアネート系の硬化剤がある。

【0039】

【発明の効果】本発明により、密着性に優れ、印刷時の作業性が良好な水性印刷インキを提供することが可能となった。本発明の水性印刷インキは、裏刷り用水性印刷インキに最適である。

【0040】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0041】〔ポリウレタン系エマルジョンの合成〕  
実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた反応器

に、アセトンを271部、ポリオール(1)を400.0部、NPGを10.4部仕込み、40℃にて均一に混合した。その後、IPDIを58.4部、DBTDLを0.072部仕込み、60℃で3時間反応させ、あらかじめアセトンが、322部、DMBAが74.3部、TEAが50.6部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、更に60℃で2時間反応させて、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このイソシアネート基末端プレポリマー溶液に、あらかじめIPAが148部、IPDAが38.3部、MEAが3.1部からなるアミン液を仕込み、1時間アミン延長反応させた。反応終了

後、水を1136部仕込んで転相させ、その後、ロータリーエバポレーターにてアセトンとIPAを除去して、ポリウレタン系エマルジョンP-1を得た。P-1の固形分は40.0%、粘度は330cP(25℃)、平均粒径は60nm、MFTは0℃以下、数平均分子量は31,000であった。

【0042】実施例2～9、比較例1～5

表1、2に示す配合で、実施例1と同様にしてP-2～14を合成した。合成結果を表1、2に示す。

【0043】

【表1】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
有機溶剤(部)							
アセトン	271	213	229	218	236	210	307
ポリオール(部)							
ポリオール(1)	400.0			400.0			
ポリオール(2)		400.0	400.0				
ポリオール(3)					400.0		
ポリオール(4)						400.0	
ポリオール(5)							400.0
ポリオール系鎖延長剤(部)							
NPG	10.4						
有機ポリイソシアネート(部)							
IPDI	58.4		155.6			111.1	133.4
H <sub>12</sub> -MDI	206.6				170.5		
H <sub>12</sub> -XDI				126.2			
TDI		116.7					
ウレタン化触媒(部)							
DBTDL	0.072	0.054	0.058	0.050	0.060	0.054	0.076
カルボン酸塩溶液用有機溶剤(部)							
アセトン	322	242	260	244	259	217	314
カルボキシル基及び活性水素基含有化合物(部)							
DMPA		25.5	26.8		26.8	26.8	
DMBA	74.3			29.7			29.7
中和剤(部)							
TEA	50.6	19.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2
アミン液用有機溶剤(部)							
IPA	148	114	122	115	124	107	155
アミン系鎖延長剤(部)							
IPDA	38.3	42.9	46.0	38.3	38.3	15.3	30.7
反応停止剤(部)							
MEA	3.1	3.4	3.7	3.1	3.1	1.2	2.4
分散媒(部)							
水	1136	1354	928	876	938	1274	1174
ポリウレタン系エマルジョン	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
ウレタン基濃度+ウレア基濃度(mmol/g)	2.65	2.28	2.22	2.17	2.04	1.80	1.50
固形分(wt%)	40.0	30.0	40.0	40.0	40.0	30.0	40.0
粘度(mPa·s at 25℃)	330	5000	800	90	150	300	600
平均粒径(μm)	60	180	160	110	160	40	100
MFT(℃)	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下
数平均分子量(×10 <sup>4</sup> )	3.1	2.1	2.1	2.4	2.5	5.6	3.0

【0044】

【表2】

	実施例		比較例				
	8	9	1	2	3	4	5
有機溶剤 (部)							
アセトン	197	231	368	353	276	390	234
ポリオール (部)							
ポリオール (1)							400.0
ポリオール (6)	400.0	400.0					
ポリオール (7)			400.0			400.0	
ポリオール (8)				400.0			
ポリオール (9)					400.0		
ポリオール系鎖延長剤 (部)							
NPG			41.7	41.7			20.8
有機ポリイソシアネート (部)							
IPDI	68.0	160.0					144.5
H <sub>12</sub> -MDI			503.7	451.2		337.9	
TDI					282.1		
ウレタン化触媒 (部)							
DBTDL	0.048	0.059	0.109	0.101	0.073	0.088	0.059
カルボン酸増溶用有機溶剤 (部)							
アセトン	188	264	495	461	391	385	257
カルボキシル基及び活性水素基含有化合物 (部)							
DMPA		26.8			51.0	80.5	26.8
DMA	14.9		148.6	118.9			
中和剤 (部)							
TEA	10.1	20.2	101.2	81.0	38.5	60.7	20.2
アミン液用有機溶剤 (部)							
IPA	96	124	216	204	167	169	123
アミン系鎖延長剤 (部)							
IPDA	7.7	49.0	79.7	79.7	128.7	79.7	38.3
反応停止剤 (部)							
MEA	0.6	3.9	6.4	6.4	10.3	6.4	3.1
分散媒 (部)							
水	1136	1136	2653	2481	1997	1094	930
ポリウレタン系エマルジョン	P 8	P-9	P 10	P 11	P 12	P-13	P-14
ウレタン基濃度+ウレア基濃度 (mmol/g)	1.42	2.25	3.93	3.86	3.72	3.36	2.68
固形分 (wt%)	30.0	40.0	30.0	30.0	30.0	40.0	40.0
粘度 (mPa·s at 25℃)	1600	20	4000	3500	100	2000	1000
平均粒径 (μm)	60	180	50	70	160	60	140
MFT (℃)	0℃以下	25℃	70℃以上	61	70℃以上	70℃以上	48
数平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	7.0	2.0	2.2	2.1	1.0	1.7	2.5

【0045】実施例1～9、比較例1～5、表1、2において

ポリオール(1): 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(2): ポリ(オキシテトラメチレン)ポリオール

平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(3): ポリカプロラクトンポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(4): ポリオール(1)と、ジエチレングリコールとアジピン酸から得られる数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2のポリエステル(PES)とのエステル交換品

ポリオール(1)/PES=8/2(重量比)

平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(5): 3-メチル-1, 5-ペンタンジオ

ールとアジピン酸から得られるポリエステルポリオール  
数平均分子量=3, 000、平均官能基数=2

ポリオール(6): 酸成分がIPA/AZA=5/5(モル比)、ポリオール成分がEG/NPG=1/9(モル比)のポリエステルポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

なお、IPA: イソフタル酸

AZA: アゼライン酸

EG: エチレングリコール

NPG: ネオペンチルグリコール

ポリオール(7): 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=1, 000、平均官能基数=2

ポリオール(8): 1, 6-ヘキサンジオールとアジピン酸から得られるポリエステルポリオール

数平均分子量=1, 000、平均官能基数=2

ポリオール(9): ポリ(オキシテトラメチレン)ポリ

オール

平均分子量=1,000、平均官能基数=2

NPG : ネオペンチルグリコール

IPDI : イソホロンジアミン

H<sub>12</sub>-MDI : 水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート

H<sub>6</sub>-XDI : 水素添加キシリレンジイソシアネート

TDI : 2,4-トルエンジイソシアネート

DBTDL : ジブチルチンジラウレート

DMPA : ジメチロールプロピオン酸

DMBA : ジメチロールブタン酸

TEA : トリエチルアミン

IPA : イソプロパノール

IPDA : イソホロンジアミン

MEA : モノエタノールアミン

【0046】平均粒径測定装置：大塚電子（株）製 電気泳動光散乱系 ELS-800

MFT測定装置：高林理化（株）製 最低成膜温度測定装置

冷媒：エチレングリコール35%水溶液

雰囲気：乾燥空気中

数平均分子量測定装置：東ソー（株）製 HLC-80

20

カラム：TSK gel G3000H及び4000H

【0047】P-1～14をキャストして乾燥させ、厚さ約40μmの乾式フィルムを作成し、各種物性を測定した。測定結果を表3に示す。

乾燥条件：80℃×20時間

【0048】物性測定項目：

引張試験

JIS K6301（1995）の4号ダンベルにて打ち抜いてサンプルを作成した。

引張物性測定装置：オリエンテック（株）製 テンシロン UTA-500

測定条件：引張速度=200mm/分、測定温度=25℃

ガラス転移温度

動的粘弾性におけるE'が極大となる温度をガラス転移温度とする。

動的粘弾性測定装置：オリエンテック（株）製 レオバ イブロン DDV-01FP

測定条件：昇温速度=2℃/分、周波数=35Hz

【0049】

【表3】

		ポリウレタン系 エマルジョン	引張物性 (@ 25℃)		ガラス転移温度 (℃)
			破断時強度 (MPa)	伸び (%)	
実 施 例	1	P-1	3.6	210	-31
	2	P-2	6.1	600	-71
	3	P-3	5.8	440	-70
	4	P-4	3.7	440	-25
	5	P-5	4.0	420	-48
	6	P-6	7.2	500	-27
	7	P-7	4.2	650	-47
	8	P-8	2.1	580	13
	9	P-9	3.6	250	13
比 較 例	1	P-10	2.0	50	-5
	2	P-11	3.1	100	-30
	3	P-12	3.0	130	-47
	4	P-13	3.5	70	-11
	5	P-14	4.0	170	-25

【0050】[インキ化試験]

実施例10～18、比較例6～10

以下の配合で青インキを調製した。これらのインキを用

(インキ配合)

インキ配合処方

ポリウレタン系エマルジョン (固形分換算) 18部

フタロシアニンブルー 12部

水 (エマルジョン中の水も含めて) 65部

イソプロパノール 5部

上記組成の混合物を、分散メディアにガラスビーズを混合物と同量用いて、ペイントシェイカーにて2時間練肉した。次いで練肉物100部に対してアクアネート100 (自己乳化型ポリイソシアネート、日本ポリウレタン工業製) を1.0部仕込み、均一に分散させて、青色水

性印刷インキを調製した。いて各種基材に印刷し、印刷サンプルにおけるインキ性能を評価した。評価結果を表4に示す。

性印刷インキを調製した。

(印刷条件)

インキ : 上記で調製した青インキ

印刷機 : グラビアプレートを備えた簡易型グラビア印刷機

印刷速度：20m/分

インキ厚：インキ厚1 $\mu$ （ドライ）印刷基材：コロナ処理延伸ポリプロピレンフィルム（20 $\mu$ m厚）コロナ処理延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（11 $\mu$ m厚）コロナ放電処理ナイロンフィルム（15 $\mu$ 厚）

（評価項目）

密着性

印刷後、1晩静置した後、印刷面にセロハンテープを貼り付け、これを急速に剥がした。

評価 ◎：印刷被膜が90%～100%残存した。

○：印刷被膜が70%～80%残存した。

△：印刷被膜が50%～70%残存した。

×：印刷被膜が50%以下しか残存しなかった。

外観

【表4】

印刷後、1晩静置した後、印刷面の外観を観察した。

評価 ○：印刷面に異常が認められない。

×：印刷面にヒビ、割れ等が認められる。

【0051】

		ポリウレタン系 エマルジョン	密着性			1晩後外観
			OPP	PET	NY	
実施例	10	P-1	○	○	○	○
	11	P-2	◎	○	○	○
	12	P-3	◎	○	○	○
	13	P-4	○	○	○	○
	14	P-5	○	◎	◎	○
	15	P-6	○	◎	○	○
	16	P-7	◎	◎	◎	○
	17	P-8	◎	◎	◎	○
	18	P-9	◎	◎	◎	○
比較例	6	P-10	×	△	×	×
	7	P-11	×	○	△	×
	8	P-12	△	×	×	×
	9	P-13	×	△	△	×
	10	P-14	×	×	×	×

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228655

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

---

(51)Int.Cl. C08G 18/00  
C08L 75/04  
C09D 11/02  
C09D175/04

---

(21)Application number : 10-052742

(71)Applicant : NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1998

(72)Inventor : MORISHIMA TAKESHI  
YAMAZAKI SUMIICHI  
MURAKAMI SHUNSUKE  
SASAHARA TOSHIAKI  
KONISHI SHIN

---

(54) POLYURETHANE-BASED EMULSION FOR WATER-BASED PRINTING INK AND WATER-BASED PRINTING INK USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject emulsion used in a vehicle of a water-based printing ink excellent in adhesion and printability by composing the emulsion of an aqueous emulsion of a specific polyurethane-based polymer having a specified minimum film-forming temperature.

SOLUTION: This emulsion is obtained by composing the emulsion of an aqueous emulsion of a polyurethane-based polymer prepared by reacting (A) a polyol having 50-10,000, preferably 1,000-5,000 number-average molecular weight and preferably 2-4 average number of functional groups of the polyol (e.g. a polycarbonate polyol) with (B) a chain extender which is preferably a 2-15C aliphatic polyol, a 2-15C aliphatic polyamine, etc., (e.g. monoethanolamine), (C) a compound having carboxyl group and an active hydrogen group (e.g. dimethylolpropionic acid), (D) an organic polyisocyanate (e.g. diphenylmethane diisocyanate) and (E) a neutralizing agent (e.g. triethylamine) and having <35° C minimum film-forming temperature.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1](A) Polyol of the number average molecular weights 500-10,000, the (B) chain elongation agent, (C) A compound, (D) organic polyisocyanate containing a carboxyl group and an active hydrogen group, (E) A polyurethane system emulsion for aqueous printing ink, wherein it is a drainage system emulsion of polyurethane system polymer produced by making a neutralizer react and the minimum forming temperature of this drainage system emulsion is less than 35 \*\*.

[Claim 2]Aqueous printing ink using the polyurethane system emulsion according to claim 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the aqueous printing ink using the polyurethane system emulsion and it which are used for the vehicle of aqueous printing ink excellent in adhesion and a printability.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in the field of printer's ink, the thing of the organic solvent system was in use. However, it points to the printer's ink of the drainage system in recent years from viewpoints of air pollution prevention, the regulation on Fire Service Law, an occupational safety and health, etc. As for the performance of such aqueous printing ink, the resin which depends on the characteristic of the resin used as a vehicle and which is [ however ] large and has introduced carboxylate into a chain, for example, polyester resin, an acrylic resin, polyurethane resin, etc. are proposed. Since especially polyurethane resin has the good adhesion over various plastic films, it is widely used with the printer's ink of the organic solvent system. However, since polyurethane resin for aqueous printing ink is efficiently inferior to the thing of an organic solvent system, various examination has been made.

[0003]For example, the aqueous printing ink using the drainage system emulsion of the polyurethane resin which used polycarbonatediol is indicated by JP,5-171091,A. The binder for drainage system printer's ink using the drainage system emulsion of the polyurethane resin which introduced nonionicity and an anionic hydrophilic group is indicated by JP,6-346012,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In a drainage system emulsion, since resin is not necessarily dissolving in water, in order to apply the printing system of an organic solvent system to the system using the printer's ink of the drainage system emulsion as it is, problems, such as dry [ poor ], poor adhesion of ink, and a crack of an ink film, may occur.

[0005]An object of this invention is to provide aqueous printing ink excellent in the polyurethane system emulsion used for the vehicle of aqueous printing ink and adhesion, and a printability.

[0006]

[Means for Solving the Problem]That is, this invention is shown in following (1) and (2).

(1) Polyol of the (A) number average molecular weights 500-10,000, the (B) chain elongation agent, (C) A compound, (D) organic polyisocyanate containing a carboxyl group and an active hydrogen group, (E) A polyurethane system emulsion for aqueous printing ink, wherein it is a drainage system emulsion of polyurethane system polymer produced by making a neutralizer react and the minimum forming temperature of this drainage system emulsion is less than 35 \*\*.

[0007](2) Aqueous printing ink using a polyurethane system emulsion of the above (1).

[0008]

[Embodiment of the Invention]the number average molecular weight of (A) polyol used for the polyurethane system emulsion of this invention — 500-10,000 — it is 1,000-5,000 preferably. As for the average functional group number of this (A) polyol, 2-4 are preferred, and 2-3 are still more preferred. When the number average molecular weight of polyol is less than a minimum, an ink film tends to become hard too much. If a maximum is exceeded, blocking resistance will become insufficient easily. As polyol used for this invention, polyester polyol, polyamide ester polyol, polyether polyol, polyether ester polyol, polycarbonate polyol, polyolefine polyol, animals-and-plants system polyol, etc. are mentioned. When desirable (A) polyol thinks adhesion as important by this invention, it is polyester

polyol, and when thinking a water resisting property as important, they are polyether polyol and polycarbonate polyol. The number average molecular weight of polyol is computed from an average functional group number and the amount of end groups calculated by end group analysis.

[0009]Phthalic acid publicly known as this polyester polyol, isophthalic acid, Terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, succinic acid, tartaric acid, oxalic acid, Malonic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, Kulu Tacon acid, Azelaic acid, sebacic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, 1,4-cyclohexyldicarboxylic acid, alpha-hydro-muconic acid, beta-hydro-muconic acid, One or more kinds, such as dicarboxylic acid, such as alpha-butyl-alpha-ethylglutaric acid, alpha, beta-diethyl Succin acid, maleic acid, and fumaric acid, or an anhydride, Ethylene glycol, a 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 8-octanediol, 1,9-nonanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 3,3-dimethylolheptane, a diethylene glycol, dipropylene glycol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, cyclohexane-1,4-diol, cyclohexane-1,4-dimethanol, Dimer aciddiol, the ethyleneoxide and the propylene oxide addition of bisphenol A, It is obtained from one or more kinds of low molecule polyols, such as bis (beta-hydroxyethyl)benzene, xylylene glycol, glycerin, trimethylolpropane, and pentaerythritol, of polycondensation reactions. There are lactone system polyester polyol etc. which are obtained from the ring opening polymerization of cyclic ester (what is called lactone) monomers, such as epsilon-caprolactone, an alkylation epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, and an alkylation delta-valerolactone. Low molecule polyamine and low molecule amino alcohol, such as hexamethylenediamine, isophoronediamine, and monoethanolamine, may be used for a part of low molecule polyol. In this case, polyester amide polyol will be obtained.

[0010]The low molecule polyols used for the above-mentioned polyester polyol as polyether polyol. Ethylenediamine, propylenediamine, toluenediamine, a meta-phenylenediamine, The compound which has preferably two or more active hydrogen groups [ 2-3 ], such as low molecule polyamine, such as diphenylmethanediamine and xylylene diamine, is used as an initiator, Alkylene oxide, such as ethyleneoxide, propylene oxide, and butylene oxide. It is obtained from the item or mixtures of a cyclic ether monomer, such as aryl glycidylethers, such as alkyl glycidyl ether, such as methyl glycidyl ether, and phenyl glycidyl ether, and a tetrahydrofuran, by carrying out addition condensation by a publicly known method.

[0011]As polycarbonate polyol, it is obtained from the above-mentioned dealcoholization reaction and dephenolated reaction of low molecule diol, one or more kinds of low molecule triol, and ethylene carbonate, diethyl carbonate and diphenyl carbonate of the source of polyester polyol. The ester interchange article of the above-mentioned polycarbonate polyol and polyester polyol can also be used conveniently.

[0012]As polyether ester polyol, there are the above-mentioned polyether polyol and copolyol obtained from the above-mentioned dicarboxylic acid etc. There are some which are obtained at the reaction of the above-mentioned polyester, polycarbonate, and epoxide and cyclic ether.

[0013]As polyolefine polyol, polybutadiene, hydrogenation polybutadiene, polyisoprene, hydrogenation polyisoprene, etc. which have two or more hydroxyl groups are mentioned.

[0014]As animals-and-plants system polyol, castor oil system polyol, silk fibroin, etc. are mentioned.

[0015]If number average molecular weights are 500-10,000 and it has an average of one or more active hydrogen groups in one molecule, Active hydrogen group content resin, such as an epoxy resin, polyamide resin, polyester resin, an acrylic resin, rosin resin, urea resin, melamine resin, phenol resin, coumarone resin, and polyvinyl alcohol, can also be used besides dimer acid system polyol and hydrogenation dimer acid system polyol.

[0016]As a (B) chain elongation agent used for this invention, Amino alcohol, such as low molecule polyols used by facing for obtaining above-mentioned polyester polyol and polyether polyol, monoethanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, and N-phenyl dipropanolamine, is mentioned. In this invention, desirable chain elongation agents are the carbon numbers 2-15, and are aliphatic series polyol, alicycle fellows polyol, aliphatic polyamine, and alicycle fellows polyamine.

[0017]As a compound containing the (C) carboxyl group and active hydrogen group which are used for this invention, the reactant of dimethylol propionic acid, dimethylolbutanoic acid, polyamine, and an acid anhydride, the lactone addition which used dimethylol propionic acid and dimethylolbutanoic acid as the initiator, etc. are mentioned. As a compound which contains the desirable (C) carboxyl group and active hydrogen group by this invention, they are dimethylol propionic acid and dimethylolbutanoic acid.

[0018]As (D) organic polyisocyanate used for this invention, 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 2 and 2'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-

diphenylmethane diisocyanate, diphenyldimethylmethane diisocyanate, Dibenzyl diisocyanate, naphthylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, Aromatic diisocyanate, such as xylylene diisocyanate and tetramethyl xylylene diisocyanate, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate (henceforth) Lysine diisocyanate and 2-methylpentane- 1 which are called HDI for short, 5-diisocyanate, 3-methylpentane- 1, 5-diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl HEKISAHE Tschirren 1, 6-diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 2, 4, and 4-trimethyl HEKISAHE Tschirren 1 and 6-diisocyanate, Isophorone diisocyanate (it is henceforth called IPDI for short), cyclohexyl diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate (it is henceforth called H<sub>6</sub> XDI for short), There is alicycle fellows diisocyanate, such as hydrogenation diphenylmethane diisocyanate (it is henceforth called H<sub>12</sub>MDI for short) and hydrogenation trimethyl xylylene diisocyanate. Even if these organic diisocyanate is independent, it can be used, and it may be made a mixture and it may be used. Denaturation objects, such as these adduct denaturation objects, a carbodiimide denaturation object, an allophanate denaturation object, a buret denaturation object, an urethodione denaturation object, a URETO imine denaturation object, and an isocyanurate denaturation object, can also be used. In these (D) organic polyisocyanate, when weatherability when it is considered as a paint, and adhesion are taken into consideration, HDI, IPDI, H<sub>6</sub> XDI, and H<sub>12</sub>MDI are preferred.

[0019]As a (E) neutralizer used for this invention, ammonia, ethylamine, Trimethylamine, triethyl Amine, triisopropyl amine, Tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyldiethanolamine, monoethanolamine, dimethylethanolamine, Although the inorganic alkali of alkaline metals, such as organic amine, such as diethylethanolamine, morpholine, N-methylmorpholine, and 2-amino-2-ethyl-1-propanol, lithium, potassium, and sodium, sodium hydroxide, and a potassium hydrate is mentioned, In order to raise the weatherability and the water resisting property after desiccation, the volatile high thing which dissociates easily with heat is preferred, and ammonia, trimethylamine, and triethylamine are preferred. These neutralizers can be independent respectively or even two or more sorts of mixtures can be used for them.

[0020]The (D) neutralizer will form the carboxylic acid and the salt which were introduced into polyurethane system polymer. A carboxylate introduction amount is 0.05 – 1.5 mmol/g in polyurethane system polymer, and is 0.1 – 1.3 mmol/g preferably. When a carboxylate introduction amount is less than a minimum, polyurethane system polymer does not distribute underwater well. When exceeding a maximum, the water resisting properties of polyurethane system polymer after desiccation run short. As for pH of an emulsion, 7.5–10.5 are preferred, and 8–10 are still more preferred. When pH is less than 7.5, the water dispersibility of polyurethane system polymer becomes insufficient. When pH exceeds 10.5, molecule cutting of polymer may arise in temporality by a hydrolysis reaction.

[0021]Polyurethane system polymer in this invention has introduced carboxylate into a chain as a hydrophilic group, in order to give water dispersion power, but. Nonionic polar groups, such as cationic polar groups, such as anionic polar groups other than carboxylate, such as a sulfonate, an phosphate, and phosphonate, and quarternary ammonium salt, and an ether group, may be introduced if needed.

[0022]In this invention, when compounding polyurethane system polymer, other polyols and reaction stop agents, such as polyester polyol, can be used if needed. There are monoalcohol and monoamines as a reaction stop agent, and amino alcohol can serve as a reaction stop agent depending on the case. Monoisocyanates, such as a phenylisocyanate, a butylisocyanate, and a cyclohexylisocyanate, can also be used as a reaction stop agent.

[0023]As concrete monoalcohol, there are methanol, ethanol, propanol, isopropanol, 2-ethylhexanol, etc. As monoamine, there is secondary amine, such as the 1st class amine, such as ethylamine, propylamine, and a butylamine, diethylamine, dibutyl amine. Monoethanolamine, diethanolamine, etc. are mentioned as amino alcohol.

[0024]As a manufacturing method of polyurethane system polymer used for this invention, An isocyanate group is superfluous and a one-shot process, and the active hydrogen compound and organic diisocyanate which are made to react in atmosphere where active hydrogen is superfluous are made to react, The isocyanate group end prepolymer is compounded and it can compound after that by publicly known methods, such as the prepolymer method to which an active hydrogen compound, especially a chain elongation agent are made to react. Water is added after a reaction in the organic solvent which dissolves polyurethane system polymer with water, and it is obtained after that also by the method of removing an organic solvent, and the method which compound polymer without using a solvent, and water is made to distribute and dissolve compulsorily. The salt formation stage of the carboxylic acid and the (D) neutralizer which were introduced into polyurethane system polymer does

not ask urethane-ized reaction order.

[0025]In the case of a one-shot process, the mole ratio of an isocyanate group/active hydrogen group is 0.5 to less than one, and is 0.8 to less than one preferably. Since the case of less than 0.5 has too small the molecular weight of polyurethane polymer, endurance is missing. When compounding polymer, the gelling of the case of one or more takes place easily.

[0026]In the case of the prepolymer method, the mole ratios of the isocyanate group/active hydrogen group at the time of prepolymer composition are 1.1–5.0, and are 1.5–4.0 preferably. The molecular weight of a prepolymer becomes large too much, and it becomes difficult to follow the case of less than 1.1 to a subsequent reaction process. When exceeding 5.0, it becomes lacking in adhesion.

[0027]The total of the urethane group concentration of polyurethane system polymer and urea group concentration used for this invention is 1.3 – 2.7 mmol/g preferably 1.0 to 3.0 mmol/g. When an urea group does not exist in polymer, urethane group concentration serves as 1.3 – 2.7 mmol/g preferably 1.0 to 3.0 mmol/g. When total of urethane group concentration and urea group concentration is less than a minimum, the intensity of an ink film becomes insufficient easily. When exceeding a maximum, the adhesion of an ink film becomes insufficient easily.

[0028]When using an organic solvent, as an organic solvent which can be used, Toluene, xylene, \*\*\*\*\*-\*\* (aromatic system hydrocarbon solvent by COSMO OIL CO., LTD.), Aromatic solvents, such as Solvesso (aromatic system hydrocarbon solvent by Exxon Chemicals Incorporated Company), Ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and cyclohexanone, Alcohols solvents, such as methanol, ethanol, and isopropanol, Ester solvents, such as ethyl acetate, butyl acetate, and isobutyl acetate, ethylene glycol ethyl ether acetate, Ethers solvents, such as glycol-ether-ester system solvents, such as propylene-glycol-methyl-ether acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, and ethyl-3-ethoxy propionate, a tetrahydrofuran, and dioxane, are mentioned. said solvent — one sort — or two or more sorts can be used.

[0029]As a reaction catalyst at the time of compounding the isocyanate group end prepolymer used for this invention, and polyurethane system polymer, what is called a publicly known urethane-ized catalyst can be used. Specifically, organic amine, its salts, etc., such as organic metallic compounds, such as dioctyl CHINJI laurate, and triethylenediamine, are mentioned. 10–100 \*\* of reaction temperature at the time of urethane-izing is 30–80 \*\* preferably.

[0030]Thus, as for the number average molecular weight of the polyurethane system polymer obtained, 5,000 or more are preferred, and especially its or more 10,000 \*\* is preferred. When the number average molecular weight of polyurethane system polymer is less than 5,000, it becomes lacking in endurance. In this invention, the number average molecular weight of polymer is measured by the gel-permeation-chromatography (GPC) method by a polystyrene analytical curve.

[0031]The mean particle diameter of a polyurethane system emulsion is 10–3,000 nm, and is 20–2,800 nm preferably. When mean particle diameter exceeds a maximum, it becomes impossible to exist as an emulsion. This mean particle diameter is the value which analyzed the value measured in dynamic light scattering by the KYUMURANTO method.

[0032]The viscosity at 25 \*\* of a polyurethane system emulsion is 10 – 30,000 mPa-s, and is 20 – 25,000 mPa-s preferably. When viscosity exceeds a maximum, ink-izing and printing become difficult easily. [0033]The minimum forming temperature (it is henceforth called MFT for short) of the polyurethane system emulsion of this invention is less than 35 \*\*, and is 30 \*\* or less preferably. When MFT is not less than 35 \*\*, the adhesion of an ink film becomes insufficient easily. When a drying process is insufficient, a crack may be produced in an ink film. MFT is a temperature whose polymer particle of an emulsion is capillary pressure and which it transforms into a film (film) from particles. It will be divided even if it becomes [ whether it becomes powder even if it tries membrane formation by that of a temperature lower than MFT, and ] a film. The measuring method of MFT in this invention is a temperature gradient board method indicated at "Soichi Muroi, the chemicals of macromolecular latex, and a polymers publication meeting (1970)."

[0034]1 – 120MPa is desirable still more preferred, and the intensity at the time of the fracture of polyurethane system polymer in this invention (it can set to a tensile test with a measurement temperature of 25 \*\*) is 5 – 110MPa. 100 to 1,500% is desirable still more preferred, and elongation is 110 to 1,400%. When intensity exceeds a maximum at the time of a fracture, and when elongation is less than a minimum at the time of a fracture, the adhesion of an ink film becomes insufficient easily. When reverse, the endurance of an ink film becomes insufficient easily. The speed of testing in a tensile test is the value measured by a part for 200-mm/.

[0035]–100–30 \*\* is desirable still more preferred, and the glass transition temperature of polyurethane

system polymer in this invention is  $-80-20^{\circ}\text{C}$ . When glass transition temperature is less than a minimum, the intensity of an ink film becomes insufficient easily. When exceeding a maximum, adhesion becomes insufficient easily. Glass transition temperature is measured as a temperature from which  $E''$  (loss modulus) of dynamic viscoelasticity becomes the maximum. The measuring condition of dynamic viscoelasticity is [ a heating rate ]  $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$  in frequency by  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

[0036]The additive agent and auxiliary agent which are commonly used by a drainage system system if needed can be used for the polyurethane system emulsion of this invention. For example, paints, an antiblocking agent, dispersion stabilizer, a viscosity modifier, a leveling agent, an antigelling agent, light stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, inorganic matter and an organic bulking agent, a plasticizer, lubricant, a spray for preventing static electricity, a reinforcing member, a catalyst, etc. can be added.

[0037]The emulsion of other resin systems can be blended and used for the polyurethane system emulsion of this invention. For example, they are an acrylic emulsion, a polyester emulsion, a polyolefine emulsion, latex, etc.

[0038]The aqueous printing ink of this invention Coloring components, such as the above-mentioned polyurethane system emulsion, paints, and a color, And an organic solvent like the isopropanol for the water for other resin, solid content, or viscosity control, and surface tension adjustment, or N-methyl pyrrolidone if needed, It consists of additive agents, such as an antiblocking agent, dispersion stabilizer, a thixotropy agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a defoaming agent, a thickener, a dispersing agent, a surface-active agent, a catalyst, a filler, lubricant, a spray for preventing static electricity, and a plasticizer, these are blended, and it is obtained using a ball mill, a SANDOGU lined mill, etc. A hardening agent may be added and used just before spreading if needed. As a concrete hardening agent, there are Aquanate 100 made from a Japanese polyurethane industry and a hardening agent of a polyisocyanate system like 200 grades.

[0039]

[Effect of the Invention]By this invention, it excelled in adhesion and the workability at the time of printing became possible [ providing good aqueous printing ink ]. The aqueous printing ink of this invention is the best for the aqueous printing ink for back printing.

[0040]

[Example]Next, although the example and comparative example of this invention are explained in detail, this invention is not limited to these examples. Especially, as long as there is no notice, a "weight section" and "% of the weight" are meant the "part" in an example, and "%", respectively.

[0041][Composition of a polyurethane system emulsion]

Acetone was prepared for 271 copies, 400.0 copies and 10.4 copies of NPG(s) were taught to the reactor with example 1 agitator, a thermometer, a N<sub>2</sub> seal pipe, and a condensator for polyol (1), and it mixed uniformly at  $40^{\circ}\text{C}$ . Then, the carboxylate solution in which teach 0.072 copy and it is made to react at  $60^{\circ}\text{C}$  for 3 hours, and 322 copies become in acetone and 74.3 copies and TEA consist IPDI of 50.6 copies beforehand in 58.4 copies and DBTDL in DMBA is prepared, It was made to react at  $60^{\circ}\text{C}$  for 2 hours, and the isocyanate group end prepolymer solution was obtained. Beforehand, 148 copies and IPDA taught 38.3 copies and the amine liquid in which MEA consists of 3.1 copies to this isocyanate group end prepolymer solution, and IPA did the amine lengthening reaction to it for 1 hour. After ending reaction, 1136 copies of water is prepared, phase inversion was carried out, acetone and IPA were removed in the rotating evaporator after that, and the polyurethane system emulsion P-1 was obtained. As for 330cP ( $25^{\circ}\text{C}$ ) and mean particle diameter, the solid content of P-1 was [ viscosity /  $0^{\circ}\text{C}$  or less and the number average molecular weight of 60 nm and MFT ] 31,000 40.0%.

[0042]P-2-14 was compounded like Example 1 by the combination shown in the one to Examples 2-9 and comparative example 5 tables 1 and 2. A synthesized result is shown in Tables 1 and 2.

[0043]

[Table 1]

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
有機溶剤（部） アセトン	271	213	229	218	236	210	307
ポリオール（部） ポリオール（1） ポリオール（2） ポリオール（3） ポリオール（4） ポリオール（5）	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0
ポリオール系鎖延長剤（部） NPG	10.4						
有機ポリイソシアネート（部） IPDI H <sub>12</sub> -MDI H <sub>6</sub> -XDI TDI	58.4 206.6		155.6		170.5	111.1	133.4
ウレタン化触媒（部） DBTDL	0.072	0.054	0.058	0.050	0.060	0.054	0.076
カルボキシル基用有機溶剤（部） アセトン	322	242	260	244	259	217	314
カルボキシル基及び活性水素基含有化合物（部） DMPA DMBA	74.3	25.5	26.8	29.7	26.8	26.8	29.7
中和剤（部） TEA	50.6	19.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2
アミン液用有機溶剤（部） IPA	148	114	122	115	124	107	155
アミン系鎖延長剤（部） IPDA	38.3	42.9	46.0	38.3	38.3	15.3	30.7
反応停止剤（部） MEA	3.1	3.4	3.7	3.1	3.1	1.2	2.4
分散媒（部） 水	1136	1354	928	876	938	1274	1174
ポリウレタン系エマルジョン ウレタン基濃度+ウレア基濃度(mmol/g) 固形分(wt%) 粘度(mPa・s at25℃) 平均粒径(μm) MFT(℃) 数平均分子量(×10 <sup>4</sup> )	P-1 2.65 40.0 330 60 0℃以下 3.1	P-2 2.28 30.0 5000 180 0℃以下 2.1	P-3 2.22 40.0 800 160 0℃以下 2.1	P-4 2.17 40.0 90 110 0℃以下 2.4	P-5 2.04 40.0 150 160 0℃以下 2.5	P-6 1.80 30.0 300 40 0℃以下 5.6	P-7 1.50 40.0 600 100 0℃以下 3.0

[0044]  
[Table 2]

	実施例		比較例				
	8	9	1	2	3	4	5
有機溶剤 (部) アセトン	197	231	368	353	276	390	234
ポリオール (部) ポリオール (1) ポリオール (6) ポリオール (7) ポリオール (8) ポリオール (9)	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0
ポリオール系鎖延長剤 (部) NPG			41.7	41.7			20.8
有機ポリイソシアネート (部) IPDI H <sub>12</sub> -MDI TDI	68.0	160.0	503.7	451.2	282.1	337.9	144.5
ウレタン化触媒 (部) DBTDL	0.048	0.059	0.109	0.101	0.073	0.088	0.059
カルボソール系有機溶剤 (部) アセトン	188	264	495	461	391	385	257
カルボキシル基及び活性水素基含有化合物 (部) DMPA DMBA	14.9	26.8	148.6	118.9	51.0	80.5	26.8
中和剤 (部) TEA	10.1	20.2	101.2	81.0	38.5	60.7	20.2
アミン液用有機溶剤 (部) IPA	96	124	216	204	167	169	123
アミン系鎖延長剤 (部) IPDA	7.7	49.0	79.7	79.7	128.7	79.7	38.3
反応停止剤 (部) MEA	0.6	3.9	6.4	6.4	10.3	6.4	3.1
分散媒 (部) 水	1136	1136	2653	2481	1997	1094	930
ポリウレタン系エマルジョン ウレタン基濃度+ウレア基濃度 (mmol/g) 固形分 (wt%) 粘度 (mPa·s at 25℃) 平均粒径 (μm) MFT (℃) 数平均分子量 (× 10 <sup>4</sup> )	P-8 1.42 30.0 1600 60 0℃以下 7.0	P-9 2.25 40.0 20 180 25℃ 2.0	P-10 3.93 30.0 4000 50 70℃以上 2.2	P-11 3.86 30.0 3500 70 61 2.1	P-12 3.72 30.0 100 160 70℃以上 1.0	P-13 3.36 40.0 2000 60 70℃以上 1.7	P-14 2.68 40.0 1000 140 48 2.5

[0045]In Examples 1-9, the comparative examples 1-5, and Tables 1 and 2. Polyol. 1,6-hexanediol, and polycarbonate polyol number average molecular weight =2,000 obtained from diethyl carbonate, average functional group number =2 polyol (2) : (1): Poly(oxytetramethylen) polyol average molecular weight =2,000, average functional group number =2 polyol. Polycaprolactone polyol number average molecular weight =2,000, average functional group number =2 polyol (4) : (3): Polyol (1), Ester interchange article polyol (1) / PES of a diethylene glycol and polyester (PES) of number average molecular weight =2,000 obtained from adipic acid, and average functional group number =2 = 8/2 (weight ratio) Average molecular weight =2,000, average functional group number =2 polyol (5):3-methyl-1,5-pentanediol, and polyester polyol number average molecular weight =3,000 obtained from adipic acid, average functional group number =2 polyol (6) : An acid component iPA/AZA=5/5 (mole ratio), a polyol ingredient -- polyester polyol number average molecular weight =2,000 of EG/NPG=1 / 9 (mole ratio), and average functional group number =2 -- in addition, iPA: isophthalic acid AZA:azelaic acid EG. Ethylene glycol NPG:neopentyl glycol polyol (7) : : 1,6-hexanediol, and polycarbonate polyol number average molecular weight =1,000 obtained from diethyl carbonate, average functional group number =2 polyol. 1,6-hexanediol, and polyester polyol number average molecular weight =1,000 obtained from adipic acid, average functional group number =2 polyol (9) : (8): Poly(oxytetramethylen) polyol average molecular weight =1,000, Average functional group number = 2NPG : The neopentyl glycol IPDI. : Isophoronediamine H<sub>12</sub>-MDI. : Hydrogenation diphenylmethane diisocyanate H<sub>6</sub>-XDI : Hydrogenation xylylene diisocyanate TDI : 2 and 4-toluene diisocyanate DBTDL : Dibutyltin dilaurate DMPA : Dimethylol-propionic-acid DMBA. : Dimethylolbutanoic acid TEA : Triethylamine IPA : Isopropanol IPDA : Isophoronediamine MEA : Monoethanolamine [0046]mean-particle-diameter measuring device: -- Otsuka Electronics Co., Ltd. make Electrophoresis light disperse system . ELS-800MFT measuring

device: -- Takabayashirika Co. make minimum forming temperature measuring device refrigerant: -- ethylene glycol 35% solution atmosphere: -- dry air median average molecular weight measuring device: -- TOSOH CORP. make HLC-8020 column: -- TSKgel G3000H and 4000H [0047] Carry out the cast of P-1-14, it was made to dry, the dry type film about 40 micrometers thick was created, and various physical properties were measured. A measurement result is shown in Table 3.

Drying condition: 80 \*\*x 20 hours [0048] Physical-properties parameter: It pierced with the No. 4 dumbbell of tensile test JIS K6301 (1995), and the sample was created.

\*\*\*\* physical-properties measuring device: Product made from Cage Ene Tech Tensilon UTA-500 measuring condition: E " in measurement temperature =25 \*\* glass-transition-temperature dynamic viscoelasticity makes temperature used as the maximum glass transition temperature by speed-of-testing =200mm/.

Dynamic viscoelasticity measuring device: Product made from Cage Ene Tech LEO Vibron DDV-01FP measuring condition: A part for heating-rate =2 \*\*/, frequency =35Hz [0049]

[Table 3]

		ポリウレタン系 エマルジョン	引張物性 (@ 25℃)		ガラス転移温度 (℃)
			破断時強度(MPa)	伸び(%)	
実 施 例	1	P-1	36	210	-31
	2	P-2	61	600	-71
	3	P-3	58	440	-70
	4	P-4	37	440	-25
	5	P-5	40	420	-48
	6	P-6	72	500	-27
	7	P-7	42	650	-47
	8	P-8	21	580	13
	9	P-9	36	250	13
比 較 例	1	P-10	20	50	-5
	2	P-11	31	100	-30
	3	P-12	30	130	-47
	4	P-13	35	70	-11
	5	P-14	40	170	-25

[0050][Ink-ized examination]

Blue ink was prepared by Examples 10-18 and six to ten or less comparative example combination. It printed to the various substrate using these ink, and the ink performance in a printing sample was evaluated. An evaluation result is shown in Table 4.

(Ink combination)

Ink combination formula Polyurethane system emulsion (solid content conversion) 18 copies Copper phthalocyanine blue 12 copies Water (also including the water in an emulsion) 65 copies Isopropanol The mixture of the five-copy above-mentioned presentation, The glass bead was used for dispersion media in equivalent amount with the mixture, and it milled with the paint shaker for 2 hours.

Subsequently, taught 1.0 copy of Aquanate 100 (self-emulsification type polyisocyanate, product made from a Japanese polyurethane industry) to 100 copies of milling things, it was made to distribute uniformly, and blue aqueous printing ink was prepared.

(Printing conditions)

ink : -- blue ink print machine prepared above : short form photogravure printing machine press speed: provided with the photogravure plate -- a part for 20-m/-- ink thickness: -- 1micro (dry) of ink thickness

Printing substrate: Corona treatment stretched polypropylene film (20-micrometer thickness)

Corona treatment extension polyethylene terephthalate film (11-micrometer thickness)

Corona-discharge-treatment nylon film (15micro thickness)

(Evaluation criteria)

After adhesion printing, after carrying out 1 evening settlement, the cellophane tape was stuck on the printing surface and this was removed quickly.

Evaluation O: The printed film remained 90% - 100%.

O : the printed film remained 70% - 80%.

\*\* : The printed film remained 50% - 70%.

x : The printed film remained only 50% or less.

After appearance printing, after carrying out 1 evening settlement, the appearance of the printing surface was observed.

評価 ○：印刷面に異常が認められない。  
×：印刷面にヒビ、割れ等が認められる。

[0051]  
[Table 4]

		ポリウレタン系 エマルジョン	密着性			1 晩後外観
			OPP	PET	NY	
実 施 例	1 0	P-1	○	○	○	○
	1 1	P-2	◎	○	○	○
	1 2	P-3	◎	○	○	○
	1 3	P-4	○	○	○	○
	1 4	P-5	○	◎	◎	○
	1 5	P-6	○	◎	○	○
	1 6	P-7	◎	◎	◎	○
	1 7	P-8	◎	◎	◎	○
	1 8	P-9	◎	◎	◎	○
比 較 例	6	P-10	×	△	×	×
	7	P-11	×	○	△	×
	8	P-12	△	×	×	×
	9	P-13	×	△	△	×
	10	P-14	×	×	×	×

[Translation done.]